

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-333251

[ST.10/C]:

[JP2002-333251]

出 願 人

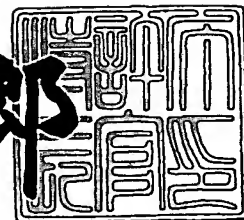
Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 7月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3053374

【書類名】 特許願

【整理番号】 0203500

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/00

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 15

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 富田 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 江本 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山田 博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県新城市川治字藤波13

 【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂をトナーバインダーとして含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、かつ架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られるトナーであって、該樹脂微粒子のガラス転移点（ T_g ）が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で、重量平均分子量が $9 \text{ 千} \sim 20 \text{ 万}$ であり、トナー粒子表面に存在している該樹脂微粒子の含有率が $0.5 \sim 5.0 \text{ wt\%}$ であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項 2】 前記トナーバインダーとして、該変性ポリエステル系樹脂（i）と共に、変性されていないポリエステル系樹脂（ii）を用い、（i）と（ii）の重量比が $5/95 \sim 75/25$ であることを特徴とする請求項 1 記載の乾式トナー。

【請求項 3】 前記変性されていないポリエステル系樹脂の酸価が $0.5 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の乾式トナー。

【請求項 4】 前記トナー粒子のガラス転移点（ T_g ）が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 5】 前記樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選ばれる 1 種か又は 2 種以上を併用したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 6】 前記樹脂微粒子の体積平均粒径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 7】 前記トナー粒子の重量平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 8】 前記トナー粒子の D_4/D_n が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 9】 前記トナー粒子の平均円形度が $0.975 \sim 0.900$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 1 0】 前記乾式トナーの形状が紡錘形状であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 1 1】 長軸 r_1 と短軸 r_2 との比 (r_2 / r_1) が 0. 5 ～ 0. 8 で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3 / r_2) が 0. 7 ～ 1. 0 で表されることを特徴とする請求項 1 0 記載の乾式トナー。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の乾式トナーと磁性粒子からなるキャリアとを含むことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項 1 3】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の乾式トナーを充填したことを特徴とする画像形成装置用トナーカートリッジ。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の乾式トナーを用いたことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の乾式トナーを搭載したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する乾式トナー及びこのトナーを用いた現像剤、画像形成装置、画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、電子写真装置や静電記録装置等において、電氣的または磁氣的潜像は、トナーによって顕像化されている。例えば、電子写真法では、感光体上に静電荷像（潜像）を形成し、次いで、該潜像をトナーを用いて現像して、トナー画像を形成している。トナー画像は、通常、紙等の転写材上に転写され、次いで、加熱等の方法で定着させている。

【0 0 0 3】

静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別し

て粉碎法と懸濁重合法とがある。

【0004】

粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。

【0005】

この要請から、溶融混合し得られる組成物は、十分に脆くせざるを得ない。このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、高範囲の粒径分布が形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとする、例えば、粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微粉と $20\mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帯電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0006】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案され、実施されている。静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。

【0007】

画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0008】

このため、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許文献1参照）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帯電の環境安定性を損ない、かつ帯電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帯電ローラ、現像ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

【0009】

また、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工程においては、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求されるが、この耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。

【0010】

しかしながら、この乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題も生じる。

耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない。

【0011】

これに対し、樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている（特許文献2、3参照）。しかし、この方法で得られたト

ナーは定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でない。

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】

特許第 2 5 3 7 5 0 3 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 3 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 2 9 2 9 7 8 号公報

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の第 1 の目的は、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナーを提供することにある。また、本発明の第 2 の目的は、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナーを提供することにある。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成物を溶解又は分散させ、次いで該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、かつ架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去してトナー粒子を得る方法において、粒径及び形状を制御するためには樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることが重要であること及び低温定着性を満足し、耐オフセット性が良好で且つ保存性が良好なトナーを得るためには、トナー表面に付着した樹脂微粒子のガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で、重量平均分子量 (M_w) が $9 \text{ 千} \sim 20 \text{ 万}$ であり、且つ樹脂微粒子のトナー粒子表面に存在する量をトナー粒子に対して $0.5 \sim 5.0 \text{ wt} \%$ とすることが重要であることを見出した。

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、次のような構成を有

する。

(1) 有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂をトナーバインダーとして含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、かつ架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られるトナーであって、該樹脂微粒子のガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ で、重量平均分子量が $9 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ であり、トナー粒子表面に存在している該樹脂微粒子の含有率が $0.5 \sim 5.0 \text{ wt}\%$ であることを特徴とする乾式トナー。

【0016】

(2) 前記トナーバインダーとして、該変性ポリエステル系樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル系樹脂 (ii) を用い、(i) と (ii) の重量比が $5/9.5 \sim 75/25$ であることを特徴とする上記 (1) 記載の乾式トナー。

(3) 前記変性されていないポリエステル系樹脂の酸価が $0.5 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) 記載の乾式トナー。

(4) 前記トナー粒子のガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 70^\circ\text{C}$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の乾式トナー。

【0017】

(5) 前記樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂から選ばれる1種か又は2種以上を併用したものであることを特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の乾式トナー。

(6) 前記樹脂微粒子の体積平均粒径が $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の乾式トナー。

(7) 前記トナー粒子の重量平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (6) のいずれかに記載の乾式トナー。

【0018】

(8) 前記トナー粒子の D_4/D_n が 1.25 以下であることを特徴とする上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載の乾式トナー。

(9) 前記トナー粒子の平均円形度が $0.975 \sim 0.900$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載の乾式トナー。

【0019】

(10) 前記乾式トナーの形状が紡錘形状であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の乾式トナー。

(11) 長軸 r_1 と短軸 r_2 との比(r_2/r_1)が0.5～0.8で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比(r_3/r_2)が0.7～1.0で表されることを特徴とする上記(10)記載の乾式トナー。

(12) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の乾式トナーと磁性粒子からなるキャリアとを含むことを特徴とする二成分系現像剤。

(13) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の乾式トナーを充填したことを特徴とする画像形成装置用トナーカートリッジ。

(14) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の乾式トナーを用いたことを特徴とする画像形成方法。

(15) 上記(1)～(11)のいずれかに記載の乾式トナーを搭載したことを特徴とする画像形成装置。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

(樹脂微粒子)

本発明のトナーは、有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂をトナーバインダーとして含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で、分散させ、該変性ポリエステル系樹脂を架橋剤及び／又は伸長剤と反応させた後、得られた分散液から溶媒を除去することによって得られる。

【0021】

該樹脂微粒子は、トナー形状(円形度、粒度分布など)を制御する目的で添加される。この、樹脂微粒子は、油相を水系媒体中に分散させた際に、油滴表面に付着して、油滴が適度に合着して粒径を収斂させて油滴粒子を安定化させる機能を有しており、製造されたトナーの表面付近に偏在している。

【0022】

本発明のトナーにおいては、この樹脂微粒子のガラス転移点（ T_g ）が40～100℃であり、重量平均分子量が9千～20万であり、トナー粒子に対する含有率が0.5～5.0wt%であることが重要である。なお、この樹脂微粒子は製造されたトナー粒子が洗浄工程等を経ることによって一部トナー粒子表面から脱落していくが、本発明における樹脂微粒子の含有率とは、洗浄工程等を経た後の製品としてのトナー粒子表面に残存している樹脂微粒子の割合をいう。

【0023】

樹脂微粒子の T_g が40℃未満、及び／又は重量平均分子量が9千未満では、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、樹脂微粒子の T_g が100℃以上、及び／又は重量平均分子量が20万以上では、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害し、定着下限温度の上昇が見られる。含有率が、0.5wt%未満の時、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、含有率が5.0wt%以上では、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットの発生が見られる。

【0024】

樹脂微粒子の表面存在量は水性相への添加量、またはトナー粒子作成後に樹脂微粒子を洗浄することにより、表面存在量を制御することが出来る。

樹脂微粒子の含有率は、トナー粒子に起因せず樹脂微粒子に起因する物質を熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計で分析し、そのピーク面積から算出し測定することができる。検出器としては、質量分析計が好ましいが、特に制限はない。

【0025】

この樹脂微粒子の粒径は50～400nmであることが好ましい。該樹脂微粒子の平均粒径が50nm未満では、トナー表面上に残存する樹脂微粒子が皮膜化またはトナー表面全体を密に覆う状態となり、離型剤微粒子がトナー内部のバインダー樹脂成分と定着紙との接着性を阻害し、定着下限温度の上昇が見られ、さらに粒径、及び形状制御も困難になる。また、樹脂微粒子の粒径が400nmより大きいと、トナー表面上に残存する樹脂微粒子が凸部として大きく突出したり、粗状態の多重層として樹脂微粒子が残存し、現像部攪拌時のストレスにより、

離型剤微粒子の脱離が見られる。

樹脂微粒子の粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-920（堀場製作所社製）により体積平均径として計測できる。

【0026】

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0027】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0028】

（円形度および円形度分布）

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが好ましい。平均円形度が0.900未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足する転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。

【0029】

この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.975～0.900のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは

、平均円形度が0.970～0.950で円形度が0.940未満の粒子が15%以下である。また、平均円形度が0.975以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。

【0030】

例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2100（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

【0031】

（紡錘形状について）

また、本発明において好適に用いられるトナーは、紡錘形状であることが好ましい。トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

【0032】

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいことのために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

【0033】

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩

擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【 0 0 3 4 】

本発明の紡錘形状のトナーについて図 1 に基づいて説明する。

本発明のトナーにおいては、短軸 r_2 と長軸 r_1 との比 (r_2 / r_1) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 0.7 ~ 1.0 で表される紡錘形状であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

短軸 r_2 と長軸 r_1 との比 (r_2 / r_1) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。また、短軸 r_2 と長軸 r_1 との比 (r_2 / r_1) が 0.8 を超えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 (r_3 / r_2) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

なお、 r_1 、 r_2 、 r_3 は、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

【 0 0 3 6 】

(D_4 / D_n [重量平均粒径 / 個数平均粒径])

本発明のトナーは、重量平均粒径 (D_4) が $4 \sim 8 \mu m$ であり、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_4 / D_n) が 1.25 以下、好ましくは 1.10 ~ 1.25

であることが好ましく、このようなトナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【 0 0 3 7 】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

【 0 0 3 8 】

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径 が 1. 2 5 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径 が 1. 0 5 より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【 0 0 3 9 】

(有機溶媒)

本発明のトナーを製造する際に用いる有機溶媒は、有機溶媒としてトナー組成物を溶解、及び／又は分散可能な溶媒であれば特にその種類は限定されない。好ましいものとしては、該溶剤の沸点が150℃未満の揮発性であることがその除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。トナー組成物100部に対する溶剤の使用量は、通常40～300部、好ましくは60～140部、さらに好ましくは80～120部である。

【0040】

(変性ポリエステル系樹脂)

本発明における変性ポリエステル系樹脂としてはイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0041】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ

テトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。

【0042】

これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール (1-2) としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0043】

ポリカルボン酸 (2) としては、ジカルボン酸 (2-1) および3価以上のポリカルボン酸 (2-2) が挙げられ、(2-1) 単独、および (2-1) と少量の (2-2) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 (2-1) としては、アルケニレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。

【0044】

これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸 (2-2) としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸 (2) としては

、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（１）と反応させてもよい。

【0045】

ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0046】

ポリイソシアネート（３）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0047】

ポリイソシアネート（３）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（３）構成成分の含有量は、通常0.5～40重量%、好ましくは1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が

悪化する。

【0048】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子あたり1個未満では、架橋及び／又は伸長後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0049】

（活性水素基を有する化合物）

本発明における活性水素基を有する化合物の好ましい例としては、アミン類を挙げることができる。アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。

【0050】

ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。

【0051】

3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

【0052】

アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙

げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0053】

さらに、必要により架橋及び／又伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステル分子の分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0054】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類（B）中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2～2/1、好ましくは1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは1.2/1～1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2より大きかったり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0055】

（未変性ポリエステル系樹脂）

本発明においては、前記変性されたポリエステル（A）単独使用だけでなく、この（A）と共に、変性されていないポリエステル（C）をトナーバインダー成分として含有させることが好ましい。（C）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。（C）としては、前記（A）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（C）と同様である。また、（C）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

【0056】

（A）と（C）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホット

オフセット性の面で好ましい。従って、(A)のポリエステル成分と(C)は類似の組成が好ましい。(A)を含有させる場合の(A)と(C)の重量比は、通常5/95~75/25、好ましくは10/90~25/75、さらに好ましくは12/88~25/75、特に好ましくは12/88~22/78である。(A)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0057】

(C)のピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(C)の水酸基価は5mg KOH/g以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(C)の酸価は通常0.5~40mg KOH/g、好ましくは5~35mg KOH/gである。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

前記の酸価及び水酸基価の測定方法は、JIS K0070に規定の方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサン又はTHF等の溶媒を用いる。

【0058】

本発明において、トナーのガラス転移点(Tg)は通常40~70℃、好ましくは45~55℃である。40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。架橋及び/又は伸長されたポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても良好な保存性を示す。

以下に、ガラス転移点(Tg)の測定方法について概説する。

〈ガラス転移点(Tg)の測定方法〉

Tgを測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-10

0を使用した。

まず、試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。

まず、室温から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで加熱した後、 150°C で10min間放置後、室温まで試料を冷却して

10min放置した。窒素雰囲気化で再度 150°C まで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱してDSC測定を行った。Tgは、

TAS-100システムを用いて、Tg近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【0059】

(着色剤)

本発明における着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、R、N、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、

オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0060】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩

化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【 0 0 6 1 】

マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【 0 0 6 2 】

(離型剤)

本発明のトナーは、トナーバインダー、着色剤とともに離型剤としてワックスを含有させることもできる。本発明で用いるワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケ

トンなど)などが挙げられる。

【0063】

これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10～100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0064】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0065】

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-9

01、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0066】

本発明のトナーにおける荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0067】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げるができる。

【0068】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0069】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高温度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0070】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0071】

(製造方法)

[変性ポリエステル樹脂の製造方法]

変性ポリエステル樹脂の製造例としてイソシアネート基を有するプレポリマー(A)の製造方法を以下に例示する。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。

【0072】

[水系媒体中でのトナー製造法]

本発明のトナーを製造する際に用いる水性相は、予め樹脂微粒子を添加することにより使用する。水性相に用いる水は、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0073】

トナー粒子は、水性相で有機溶媒に溶解、又は分散させたイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することにより得られる。水性相でポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水性相に有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

【0074】

有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂などは、水性相で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合後、有機溶媒に溶解、又は分散させた後、水性相にその混合物を加えて分散させたほうが好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水性相で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0075】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 μm にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000 rpm、好ましくは5000～20000 rpmである。分散時間は特に限定はない

が、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃(加圧下)、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ポリエステルプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0076】

ポリエステルプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水性相の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0077】

トナー組成物が分散された油性相を水性相に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0078】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル

(C3~C4) スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる、

【0079】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F-150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0080】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0081】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0082】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとする

こともできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常 10 分～40 時間、好ましくは 2～24 時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは 40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0083】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温させ、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0084】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0085】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤

微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合を行ったり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【 0 0 8 6 】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア—圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【 0 0 8 7 】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

【 0 0 8 8 】

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素—ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合

体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。

【 0 0 8 9 】

これらの導電粉は、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【 0 0 9 0 】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下では、部は重量部を示す。また、以下では、まず実施例及び比較例で用いる材料の調製方法を〈製造例〉で示し、次いで得られた材料を用いた実施例及び比較例を示す。

【 0 0 9 1 】

〈製造例 1〉（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）1 1 部、スチレン 8 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 1 0 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転/分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75°C まで昇温して 5 時間反応させた。さらに、1 % 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部加え、 75°C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。〔微粒子分散液 1〕を LA-9 2 0 で測定した体積平均粒径は、 105 nm であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 59°C であり、重量平均分子量は 1 5 万であった。

【 0 0 9 2 】

〈製造例 2〉（水相の調製）

水 9 9 0 部、〔微粒子分散液 1〕 8 3 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8. 5 % 水溶液（エレミノール MON-7）：三洋化成工業製） 3 7 部、酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

【 0 0 9 3 】

〈製造例 3〉（低分子ポリエステル合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 2 2 9 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 5 2.9 部、テレフタル酸 2 0 8 部、アジピン酸 4 6 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 °C で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 4 4 部を入れ、1 8 0 °C、常圧で 2 時間反応し、〔低分子ポリエステル 1〕を得た。〔低分子ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2 5 0 0、重量平均分子量 6 7 0 0、 T_g 4 3 °C、酸価 2 5 mg KOH/g であった。

【 0 0 9 4 】

〈製造例 4〉（中間体ポリエステルの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 6 8 2 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 8 1 部、テレフタル酸 2 8 3 部、無水トリメリット酸 2 2 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 2 3 0 °C で 8 時間反応し、さらに 1 0 ~ 1 5 mmHg の減圧で 5 時間反応した〔中間体ポリエステル 1〕を得た。〔中間体ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2 1 0 0、重量平均分子量 9 5 0 0、 T_g 5 5 °C、酸価 0. 5 mg KOH/g、水酸基価 5 1 mg KOH/g であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、〔中間体ポリエステル 1〕 4 1 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 9 部、酢酸エチル 5 0 0 部を入れ 1 0 0 °C で 5 時間反応し、〔プレポリマー 1〕を得た。〔プレポリマー 1〕

】の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0095】

〈製造例5〉（ケチミンの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、〔ケチミン化合物1〕を得た。〔ケチミン化合物1〕のアミン価は418であった。

【0096】

〈製造例6〉（マスターバッチ（MB）の合成）

水1200部、カーボンブラック（Printex 35 デクサ製）540部〔DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5〕、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、〔マスターバッチ1〕を得た。

【0097】

〈製造例7〉（油相の作製）

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル1〕378部、カルナバWAX110部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に〔マスターバッチ1〕500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し〔原料溶解液1〕を得た。

【0098】

〔原料溶解液1〕1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の6.5%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記条件のビーズミルで1パスし、〔顔料・WAX分散液1〕を得た。〔顔料・WAX分散液1〕の固形分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0099】

〔実施例1〕

(乳化→脱溶剤)

〔顔料・WAX分散液1〕749部、〔プレポリマー1〕を115部、〔ケチミン化合物1〕2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に〔水相1〕1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー1〕を得た。

【0100】

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー1〕を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、〔分散スラリー1〕を得た。〔分散スラリー1〕は、重量平均粒径5.99 μ m、個数平均粒径5.70 μ m（マルチサイザーIIで測定）であった。

【0101】

(洗浄→乾燥)

〔分散スラリー1〕100部を減圧濾過した後、次の各工程を実施した。

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで30分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ1〕を得た。

〔濾過ケーキ1〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い〔トナー1〕を得た。

【0102】

〈製造例 8〉（有機微粒子エマルシヨンの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 80 部、メタクリル酸 8.3 部、アクリル酸ブチル 110 部、チオグリコール酸ブチル 12 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部を加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 2〕を得た。〔微粒子分散液 2〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、120 nm であった。〔微粒子分散液 2〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の Tg は 42℃であり、重量平均分子量は 3 万であった。

【0103】

〔実施例 2〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 2〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 2〕を得た。

【0104】

〈製造例 9〉（有機微粒子エマルシヨンの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 103 部、メタクリル酸 8.3 部、アクリル酸ブチル 90 部、チオグリコール酸ブチル 12 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部を加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 3〕を得た。〔微粒子分散液 3〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、110 nm であった。

た。〔微粒子分散液 3〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 78°C であり、重量平均分子量は 2.5 万であった。

【0105】

〔実施例 3〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 3〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 3〕を得た。

【0106】

〈製造例 10〉（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 78 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 115 部、チオグリコール酸ブチル 2 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75°C まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、 75°C で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 4〕を得た。〔微粒子分散液 4〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、115 nm であった。〔微粒子分散液 4〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_g は 51°C であり、重量平均分子量は 10 万であった。

【0107】

〔実施例 4〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 4〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 4〕を得た。

【0108】

〈製造例 11〉（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 68 部、メタクリル酸 93 部、アクリル酸ブ

チル 115 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、400 回転/分で 15 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 5〕を得た。〔微粒子分散液 5〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、90 nm であった。〔微粒子分散液 5〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の Tg は 56℃であり、重量平均分子量は 15 万であった。

【0109】

〔実施例 5〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 5〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 5〕を得た。

【0110】

〈製造例 12〉（乳化スラリーの作製）

〔顔料・WAX 分散液 1〕753 部、〔プレポリマー 1〕を 154 部、〔ケチミン化合物 1〕3.8 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に〔水相 1〕1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔乳化スラリー 2〕を得た。

【0111】

〔実施例 6〕

実施例 5 での〔乳化スラリー 1〕の代わりに〔乳化スラリー 2〕を使用した以外は実施例 5 と同様にして〔トナー 6〕を得た。

【0112】

〈製造例 13〉（低分子ポリエステル合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 196 部、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 553 部、テレフタル酸 210 部、アジピン酸 79 部およびジブ

チルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15 mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸26部を入れ、180℃、上圧で2時間反応し、〔低分子ポリエステル1〕を得た。〔低分子ポリエステル1〕は、数平均分子量2400、重量平均分子量6200、 T_g 43℃、酸価15 mg KOH/gであった。

【0113】

〔実施例7〕

実施例5での〔低分子ポリエステル1〕の代わりに〔低分子ポリエステル2〕を使用した以外は実施例5と同様にして〔トナー7〕を得た。

【0114】

〔比較例1〕

イオン交換水709 gに0.1M- Na_3PO_4 水溶液451 gを投入し60℃に加温した後、TKホモミキサーを用いて12,000 rpmにて攪拌した。これに1.0M- CaCl_2 水溶液68 gを徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。スチレン170 g、2-エチルヘキシルアクリレート30 g、リーガル400R10 g、パラフィンワックス(s. p. 70℃)60 g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物5 g、スチレン-メタクリル酸共重合体(Mw5万、酸価20 mg KOH/g)10 gをTK式ホモミキサーに投入、60℃に加温し、12,000 rpmにて均一に溶解、分散した。

【0115】

これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10 gを溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TKホモミキサーにて10,000 rpmで20分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃で3時間反応させた後、液温を80℃とし、10時間反応させた。重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、〔トナー8〕を得た。

【0116】

<製造例14> (ワックス粒子水性分散液の調製)

1 0 0 0 m l の攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管付き 4 頭コルベンに脱気した蒸留水 5 0 0 m l にニューコール 5 6 5 C (日本乳化剤社製) 2 8. 5 g、キャンデリアワックス No. 1 (野田ワックス社製) 1 8 5. 5 g を添加し窒素気流下攪拌を行いつつ、温度を昇温した。内温 8 5 °C の時点で 5 N - 水酸化ナトリウム水溶液を添加しそのまま 7 5 °C まで昇温した後、そのまま 1 時間加熱攪拌を続け、室温まで冷却し〔ワックス粒子水性分散液 1〕を得た。

【0 1 1 7】

〈製造例 1 5〉 (着色剤水性分散液の調製)

カーボンブラック (商品名: モーガル L、キャボット社製) 1 0 0 g、ドデシル硫酸ナトリウム 2 5 g を蒸留水 5 4 0 m l に添加し、十分攪拌を行った後、加圧型分散機 (MINI-LAB: ラーニー社製) を用い、分散を行い〔着色剤分散液 I〕を得た。

【0 1 1 8】

〈製造例 1 6〉 (バインダー微粒子水性分散液の合成)

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 1 L の 4 頭コルベンに蒸留水 4 8 0 m l、ドデシル硫酸ナトリウム 0. 6 g、スチレン 1 0 6. 4 g、n-ブチルアクリレート 4 3. 2 g、メタクリル酸 1 0. 4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 7 0 °C まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 2. 1 g を 1 2 0 m l の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 7 0 °C、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔高分子量バインダー微粒子分散液 1〕を得た。

【0 1 1 9】

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 5 L の 4 頭コルベンに蒸留水 2 4 0 0 m l、ドデシル硫酸ナトリウム 2. 8 g、スチレン 6 2 0 g、n-ブチルアクリレート 1 2 8 g、メタクリル酸 5 2 g 及び t e r t - ドデシルメルカプタン 2 7. 4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 7 0 °C まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 1 1. 2 g を 6 0 0 m l の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 7 0 °C、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕を得た。

【0120】

〔比較例2〕

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた1Lセパラブルフラスコに、〔高分子量バインダー微粒子分散液1〕47.6g、〔低分子量バインダー微粒子分散液2〕190.5g、〔ワックス粒子水性分散液1〕を7.7g、〔着色剤分散液I〕を26.7g及び蒸留水252.5mlを加え混合攪拌した後、5N-水酸化ナトリウム水溶液を用い $\text{pH}=9.5$ に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム50gを蒸留水600mlに溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール77ml及びフルオラードFC-170C（住友3M社製：フッ素系ノニオン界面活性剤）10mgを10mlの蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を85℃まで上昇させ6時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を5N-水酸化ナトリウム水溶液を用い $\text{pH}=13$ に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、〔トナー9〕を得た。

【0121】

〈製造例17〉（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部・スチレン138部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液6〕を得た。

〔微粒子分散液6〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、140nmであった。〔微粒子分散液6〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは152℃であり、重量平均分子量は40万であった。

【0122】

〔比較例3〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 6〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 1 0〕を得た。

【 0 1 2 3 】

〈製造例 1 8〉（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール R S - 3 0、三洋化成工業製） 1 1 部、スチレン 6 3 部、メタクリル酸 8 3 部、アクリル酸ブチル 1 3 0 部、チオグリコール酸ブチル 1 2 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転/分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 7 5℃まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1 %過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部を加え、7 5℃で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 7〕を得た。〔微粒子分散液 7〕を L A - 9 2 0 で測定した体積平均粒径は、1 3 0 n m であった。〔微粒子分散液 7〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T g は 3 0℃であり、重量平均分子量は 5 千であった。

【 0 1 2 4 】

〔比較例 4〕

実施例 1 での〔微粒子分散液 1〕の代わりに〔微粒子分散液 7〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 1 1〕を得た。

【 0 1 2 5 】

〈製造例 1 9〉（水相の調製）

水 9 9 0 部、〔微粒子分散液 1〕 4 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 4 8. 5 % 水溶液（エレミノール M O N - 7）：三洋化成工業製） 7 4 部、酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 2〕とする。

〔比較例 5〕

実施例 1 での〔水相 1〕の代わりに〔水相 2〕を使用した以外は実施例 1 と同様にして〔トナー 1 2〕を得た。

〔比較例 6〕

実施例 1 の洗浄工程にて、10%水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加えなかった以外は、実施例 1 と同様にして〔トナー 13〕を得た。

【0126】

＜評価＞

各実施例及び比較例において用いた樹脂微粒子のガラス転移点、重量平均分子量及び平均粒径を表 1 に示した。

得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 0.7 部と、疎水化酸化チタン 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 2 に示した。

外添剤処理を施したトナー 5 重量%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が $40\ \mu\text{m}$ の銅-亜鉛フェライトキャリア 95 重量%からなる現像剤を調製し、毎分 A4 サイズの用紙を 45 枚印刷できるリコー製 *imaggio Neo 450* を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、表 3 に示した。

【0127】

(評価項目)

(a) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A II」を用い、アパーチャー径 $100\ \mu\text{m}$ で測定した。重量平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0128】

(b) 帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は 4.5～5.5 wt% に調整する。

【0129】

(c) 定着性

リコー製 *imaggio Neo 450* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製 タイプ 6200 及び NBS リコー製複写印刷用紙＜13.5＞）にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1\ \text{mg}/\text{cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、

定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0130】

(d) 円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-2100（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0131】

(e) 樹脂微粒子含有率の測定方法

トナー中のスチレンアクリル樹脂微粒子の熱分解生成物であるスチレンモノマーを指紋成分として、下記条件で、トナー粒子へスチレンアクリル樹脂微粒子を0.01wt%、0.10wt%、1.00wt%、3.00wt%、10.0wt%添加する標準添加法を用いて、トナー表面に存在する樹脂微粒子をスチレンモノマーのピーク面積で算出し測定した。

【0132】

分析機器：熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計

装置 ; 島津製作所 QR-5000、日本分析工業JHP-3S

熱分解温度 ; 590℃×12秒

カラム ; DB-1 L=30m I.D=0.25mm Film=0.25 μ m

カラム温度 ; 40℃（保持2分）～（10℃/分昇温）300℃

気化室温度 ; 300℃

いずれの項目も5%画像面積の画像チャートを50000枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

【0133】

(f) Tg 測定法

Tg の測定方法について概説する。Tg を測定する装置として、理学電機社製 TG-DSC システム TAS-100 を使用した。

まず試料約 10 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで加熱した後、 150°C で 10 min 間放置、室温まで試料を冷却して 10 min 放置、窒素雰囲気下で再度 150°C まで昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱して DSC 測定を行った。Tg は、TAS-100 システム中の解析システムを用いて、Tg 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【0134】

(g) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度を X-Rite (X-Rite 社製) により測定。これを各色単独に 5 点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0135】

(h) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X-Rite 社製) により測定。

【0136】

(i) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 RD514 型で測定し、ブランクとの差が 0.01 以下のものを O (良好)、それを越えるものを X (不良) として評価した。

【0137】

(j) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。O がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフ

イルミングがある。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

表 1：樹脂微粒子の特性一覧

	微粒子分散液 No.	樹脂微粒子の特性		
		ガラス転移点(T _g) (°C)	重量平均分子量	体積平均粒径 (nm)
実施例1	微粒子分散液1	59	150000	105
実施例2	微粒子分散液2	42	30000	120
実施例3	微粒子分散液3	78	25000	110
実施例4	微粒子分散液4	51	100000	115
実施例5	微粒子分散液5	56	150000	90
実施例6	微粒子分散液1	59	150000	105
実施例7	微粒子分散液5	56	150000	90
比較例1	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	—
比較例3	微粒子分散液6	152	400000	140
比較例4	微粒子分散液7	30	5000	130
比較例5	微粒子分散液1	59	150000	105
比較例6	微粒子分散液1	59	150000	105

【 0 1 3 9 】

【表 2】

表 2 : トナー特性一覧

	トナーNo.	トナー粒径分布			トナー形状	樹脂微粒子含有率 (wt%)	定着特性	
		重量平均粒径 D4 (μm)	個数平均粒径 Dn (μm)	D4/Dn			定着下限温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ホットオフセット発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例1	トナー1	5.99	5.70	1.05	円形度 0.953	2.2	145	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例2	トナー2	6.13	5.62	1.09	0.965	1.5	130	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例3	トナー3	5.82	5.29	1.10	0.961	0.8	160	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例4	トナー4	5.09	4.24	1.20	0.927	4.6	150	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例5	トナー5	6.33	5.65	1.12	0.917	3.1	135	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例6	トナー6	6.17	5.61	1.10	0.929	2.6	150	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
実施例7	トナー7	4.72	4.03	1.17	0.951	3.1	125	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例1	トナー8	6.79	5.52	1.23	0.981	-	190	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例2	トナー9	6.61	5.55	1.19	0.938	-	175	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例3	トナー10	5.64	4.90	1.15	0.947	3.1	-	-
比較例4	トナー11	5.17	4.27	1.21	0.951	2.7	120	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例5	トナー12	8.31	2.91	2.86	0.969	0.3	135	240 $^{\circ}\text{C}$ 以上
比較例6	トナー13	6.08	5.81	1.05	0.959	6.3	-	-

【0140】

【表3】

表3：トナー評価結果一覧

	トナーNo.	トナー帯電量(μC/g)			画像濃度			地汚れ			クリーニング			フイルミング	総合評価
		スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後	スタート	1万枚後	10万枚後		
実施例1	トナー1	35.6	36.3	32.4	1.38	1.39	1.41	0.01	0.00	0.01	○	○	○	○	○
実施例2	トナー2	35.7	34.9	33.6	1.39	1.37	1.41	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	○
実施例3	トナー3	29.5	30.9	27.8	1.44	1.43	1.39	0.01	0.01	0.02	○	○	○	○	○
実施例4	トナー4	30.4	30.2	28.8	1.45	1.44	1.40	0.01	0.01	0.01	○	○	○	○	○
実施例5	トナー5	32.5	31.2	30.5	1.43	1.44	1.41	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○
実施例6	トナー6	33.4	32.4	30.6	1.42	1.43	1.40	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	○
実施例7	トナー7	29.5	30.1	27.4	1.43	1.39	1.38	0.01	0.00	0.02	○	○	○	○	○
比較例1	トナー8	29.9	-	-	1.29	-	-	-0.03	-	-	×	-	-	-	×
比較例2	トナー9	32.4	18.9	-	1.40	1.45	-	0.02	0.43	-	○	○	-	-	×
比較例3	トナー10	31.5	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	×
比較例4	トナー11	34.3	-	-	1.21	-	-	0.01	-	-	○	-	-	-	×
比較例5	トナー12	30.4	-	-	1.35	-	-	0.03	-	-	○	-	-	○	×
比較例6	トナー13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	×

【0 1 4 1】

トナー 8、10 については定着不良により連続印刷することができず、評価を中止した。トナー 9 については微量な定着不良を発生していたが、1 万枚後では帯電低下による地汚れの悪化により連続印刷することができず、評価を中止した。

トナー 11、及びトナー 12 については連続印刷中にトナーのブロッキングが見られ評価を中止した。

トナー 13 については、スタートより定着不良が発生したため評価をすることが出来なかった。

【0 1 4 2】

【発明の効果】

本発明によれば、従来技術に比較して、初期の印字品質が良好で、連続印字での画質の安定性にも優れ、安定したクリーニング性を有し、感光体、現像ローラ等に対するフィルミング汚染が防止された低温定着トナーが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の紡錘形状を有するトナーを示す図である。

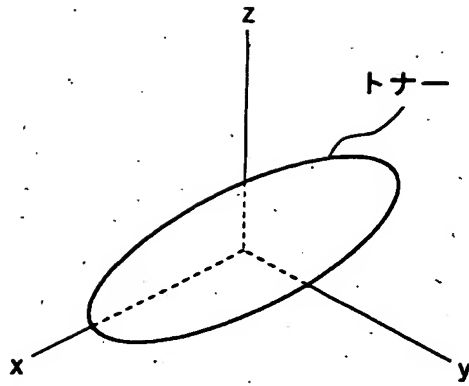
【符号の説明】

- r 1 長軸の長さ
- r 2 短軸の長さ
- r 3 厚さ

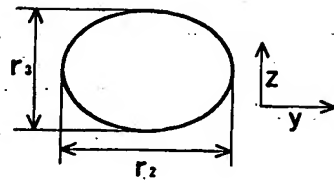
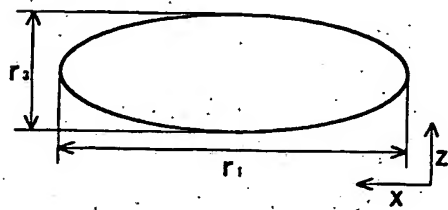
【書類名】 図面

【図1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定したクリーニング性を有し、感光体及び現像ローラ等に対するフイルミング汚染を防止できる低温定着可能なトナーを提供すること。

【解決手段】 有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂をトナーバインダーとして含むトナー組成物を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で、分散させ、かつ架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られる静電荷像現像用トナーにおいて、該樹脂微粒子のガラス転移点（ T_g ）を $40\sim100^{\circ}\text{C}$ 、重量平均分子量を9千～20万とし、該樹脂微粒子のトナー粒子に対する含有率を0.5～5.0wt%とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー